

1/9/2
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.



010676057
WPI Acc No: 1996-173011/199618

XRAM Acc No: C96-054687

Highly transparent, heat resistant yellow iron oxide pigment for paints and polymers - comprises mfg. by coating the particles with relatively small quantities of basic aluminium salt

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: PITZER U

Number of Countries: 006 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 704500	A1	19960403	EP 95114637	A	19950918	199618	B
DE 4434972	A1	19960404	DE 4434972	A	19940930	199619	
EP 704500	B1	19991208	EP 95114637	A	19950918	200002	
DE 59507379	G	20000113	DE 507379	A	19950918	200010	
			EP 95114637	A	19950918		

Priority Applications (No Type Date): DE 4434972 A 19940930
Priority Applications (No Type Date): JP 53136038; US 4291010

Cited Patents: Jnl.Ref; JP 53136038; US 4291010

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 704500 A1 G 8 C09C-001/24

Designated States (Regional): DE DK FR GB IT SE

EP 704500 B1 G C09C-001/24

Designated States (Regional): DE DK FR GB IT SE

DE 59507379 G C09C-001/24 Based on patent EP 704500

DE 4434972 A1 6 C01G-049/02

Abstract (Basic): EP 704500 A

Highly transparent, yellow iron oxide pigments, modified to alpha-FeOOH, have BET specific surfaces > 100 m²/g and, at a temp. of 180deg.C, are thermally stable w.r.t. decomp. into alpha-Fe2O3.

Pref. a pigment with temp. resistance up to 220deg.C with a coating of a colourless inorganic Al cpd., pref. a basic Al salt. A colourless, sparingly soluble inorganic Al cpd. is pptd. onto the iron oxide particles in aq. suspension using aluminium sulphate and/or sodium aluminate. The amt. of coating substances used is chosen to give an Al content for the finished pigment of 2-10 wt.%.

USE - As a pigment for paints or polymers where high processing temps. are used (claimed).

ADVANTAGE - Only relatively small quantities of Al salts are required to completely coat the pigment particles and produce temp. resistant, highly transparent yellow pigment which can be used in paints with high film forming temp. or polymers with high processing temps..

Dwg.0/0

Title Terms: HIGH; TRANSPARENT; HEAT; RESISTANCE; YELLOW; IRON; OXIDE; PIGMENT; PAINT; POLYMER; COMPRISE; MANUFACTURE; COATING; PARTICLE; RELATIVELY; QUANTITY; BASIC; ALUMINIUM; SALT

Derwent Class: A60; E31; G01; G02

International Patent Class (Main): C01G-049/02; C09C-001/24

International Patent Class (Additional): C01G-049/06; C08K-003/22; C09D-017/00

File Segment: CPI

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 34 972 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 01 G 49/02
C 09 C 1/24
C 08 K 3/22
C 09 D 17/00

DE 44 34 972 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 44 34 972.6
⑯ Anmeldetag: 30. 9. 94
⑯ Offenlegungstag: 4. 4. 96

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Pitzer, Ulrike, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld, DE

⑯ Hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente der α -FeOOH-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m^2/g mit hoher Temperaturstabilität, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

DE 44 34 972 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 96 602 014/210

7/30

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente der α -FeOOH-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$ mit hoher Temperaturstabilität, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

Eisenoxidpigmente mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner $0,1 \mu\text{m}$ werden als transparente Eisenoxidpigmente bezeichnet, da sie sichtbares Licht nicht streuen und daher lichtdurchlässig sind. Alternativ zur Teilchengröße wird auch häufig die spezifische Oberfläche als Maß für die Größe der Partikel verwendet. Insbesondere bei nadelförmigen Teilchen bietet sich dieses Maß an, um die Angabe von Teilchengrößen in verschiedenen Raumrichtungen zu vermeiden. Dabei sind Pulver mit spezifischen Oberflächen nach BET von mehr als $80 \text{ m}^2/\text{g}$ in der Regel als transparent zu bezeichnen. Hochtransparent sind Pigmente mit spezifischen Oberflächen nach BET von mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bei deckenden Pigmenten sind verschiedene Beschichtungen, Verfahren zur Aufbringung dieser Beschichtungen und deren Einfluß auf die Eigenschaften der Pigmente bekannt. So sind in der DE-A 36 32 913 Eisenoxidfarbpigmente beschrieben, die eine Beschichtung aus farblosen Verbindungen der Elemente Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sr und/oder Ca aufweisen. Die dort beschriebenen Beschichtungen verschieben den isoelektrischen Punkt der Pigmente auf pH-Werte von größer als 7 und verbessern dadurch die Verarbeitungseigenschaften und die koloristischen Eigenschaften. Die DE-A 36 32 913 betrifft ausschließlich opake, nicht transparente Pigmente. Bei sauber gewaschenen transparenten Eisenoxidpigmenten liegt der isoelektrische Punkt auch ohne weitere chemische Nachbehandlung in der Regel zwischen pH 7 und pH 9, so daß durch eine Beschichtung keine Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens zu erwarten ist.

In der EP-A 0 221 473 werden Eisenoxidgelbpigmente beschrieben, die mit Aluminiumverbindungen der Zusammensetzung $(\text{AlO})_x\text{PO}_4(\text{OH})_{x-3}$ mit $10 > x > 3$ beschichtet sind. Beschichtungen dieser Art verbessern die Hitzebeständigkeit der Eisenoxidpigmente. Auch hierbei geht es ausschließlich um deckende Pigmente. Zur Verbesserung der Temperaturstabilität sind dabei hohe Konzentrationen an Beschichtungssubstanz notwendig, die zwischen 7,5 und 25 Gew.-% liegen.

Andererseits sind gerade hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente infolge ihrer hohen Feinteiligkeit sehr wenig temperaturbeständig. Opake Eisenoxidpigmente sind bei ca. 210°C hitzebeständig. Aus den anwendungstechnischen Mitteilungen für kommerziell erhältliche hochtransparente Eisenoxidpigmente, z. B. der Technischen Information "Pigments for metal-effect finishes" B/S 0519 defs, Ausgabe Mai 1988, der Fa. BASF, geht hervor, daß hochtransparente Eisenoxidgelbpigmente nur bis maximal 160°C thermisch beständig sind. Damit ist ein Einsatz zur Einfärbung der meisten Kunststoffe ausgeschlossen, da diese bei Temperaturen von über 200°C verarbeitet werden. Auch für Anwendungen in neueren, wäßrigen Lacksystemen, die Filmbildungstemperaturen von ca. 180°C benötigen sowie für Pulverlacke oder Coil-Coating-Applikationen ist ein Einsatz gelber, hoch-transparenter Eisenoxidpigmente nicht möglich.

Es bestand somit ein Bedarf an thermisch beständigeren hochtransparenten Eisenoxidgelbpigmenten. Zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit deckender Eisenoxidpigmente müssen die Pigmente laut EP-A 2 214 73 mit 7,5 bis 25 Gew.-% einer Aluminiumverbindung beschichtet werden. Wegen der hohen Feinteiligkeit ist für hochtransparente Pigmente ein noch höherer Anteil an Beschichtungsmenge zu erwarten. Geometrische Überlegungen zeigen, daß die oben genannten Beschichtungsmengen beispielsweise bei den in der EP-A 2 214 73 beschriebenen Eisenoxidgelbpigmenten des Typs Bayferrox 920 (Handelsprodukt der Fa. Bayer AG) mit nadelförmigen Teilchen einer Länge von ca. $-0,6 \mu\text{m}$ und einer Breite von ca. $0,1 \mu\text{m}$ zu Schichtdicken von 3 bis 15 nm führen. Für dieselben Schichtdicken würde man bei hochtransparenten Pigmenten mit einer in alle Richtungen um den Faktor 10 kleineren Teilchengröße ungerechnet Beschichtungsmengen von 25–60 Gew.-% benötigen. Durch so hohe Gehalte an Beschichtungssubstanz werden jedoch die Teilchen vergröbert, so daß mit einer Verschlechterung der Transparenz zu rechnen ist. Außerdem wird dadurch eine deutliche Verschlechterung der koloristischen Daten erwartet, da die fargebende Komponente Eisenoxid nur noch in relativ geringen Mengen vorliegt.

Aus US-A 3 918 985 sind röntgenamorphe, temperaturstabile, lasierende, gelbe Eisenoxidpigmente der Formel $\text{C}_{0,01-0,05}\text{Fe}_2\text{O}_{2,960-2,999}$ und Verfahren zu deren Herstellung bekannt. Diese Pigmente haben jedoch die Nachteile, daß sie zum einen ein außerordentlich geringes Schüttgewicht haben und dadurch bei der Verarbeitung eine hohe Staubbungsneigung aufweisen und zum zweiten noch Eisen-II-Ionen enthalten, die zusammen mit der amorphen Struktur zu einer geringen Oxidationsstabilität der Pigmente führen können. Außerdem ist das beschriebene Gasphasenverfahren zur Herstellung der Pigmente technisch aufwendig und schwierig.

Aufgabe war es daher, Eisenoxidpigmente der α -FeOOH-Modifikation mit verbesserter Temperaturbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Transparenz und gütigem Färbevermögen auf technischen einfachem Wege herzustellen.

Es wurden nun Eisenoxidpigmente gefunden, die diese Forderungen erfüllen. Hierbei handelt es sich um hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente der α -FeOOH-Modifikation mit einer spezifischen BET-Oberfläche von mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$, die bei einer Temperatur von 180°C gegenüber einer Zersetzung des α -FeOOH beständig sind. Diese Pigmente sind Gegenstand der Erfindung.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die erfundungsgemäß hochtransparenten Eisenoxidpigmente der α -FeOOH-Modifikation mit verbesserter Temperaturstabilität herstellen lassen, indem man hoch-transparente, gelbe Eisenoxidpigmente mit einer temperaturbeständigen, farblosen, anorganischen Substanz in relativ geringer Menge beschichtet. Besonders überraschend ist dabei, daß eine verbesserte Temperaturstabilität schon bei einer so geringen Menge an Beschichtungssubstanz gefunden wird, die bei weitem noch nicht ausreicht, die gesamte Pigmentteilchenoberfläche vollständig zu umhüllen, sondern bei der nur ein Teil der Pigmentoberfläche bedeckt ist. Zur Verbesserung der Temperaturbeständigkeit haben sich insbesondere Be-

DE 44 34 972 A1

schichtungen mit Aluminiumoxiden, -hydroxiden, -oxidhydroxiden oder basischen Aluminiumsalzen bewährt. Wie erwartet, nimmt durch die Beschichtung die Feinteiligkeit der Pigmente, gekennzeichnet durch die spezifische Oberfläche der Pigmente, ab. Überraschenderweise hat dies jedoch keinen bedeutenden Einfluß auf die Transparenz der Pigmente. Auch bei Beschichtungen mit etwa 20 Gew.-% Beschichtungssubstanz ist die Transparenz noch ausgezeichnet. Um eine Temperaturstabilisierung bis 180°C zu erreichen, sind Beschichtungen mit ca. 2,0 Gew.-% Al bezogen auf das Gesamtpigment (entspricht umgerechnet ca. 3,7 Gew.-% Al_2O_3) ausreichend. Mit ca. 8 Gew.-% Al (entspricht ca. 15 Gew.-% Al_2O_3 -Beschichtung) kann die Temperaturstabilität bis auf 220°C gesteigert werden. Noch höhere Schichtdicken bringen keine weitere erhebliche Verbesserung in der Temperaturstabilität, sondern nur eine Verschlechterung in der Transparenz und insbesondere in der Koloristik. 5

Überraschenderweise liegen die auf die Pigmentoberfläche bezogenen Beschichtungsmengen damit viel niedriger als bei den in der EP-A 221 473 beschriebenen opaken Eisenoxidpigmenten. Die für opake Pigmente beschriebenen Beschichtungen mit Aluminiumphosphaten führen zwar auch zu einer Verbesserung der Hitzebeständigkeit. Diese fällt jedoch bei gleichem Aluminiumgehalt etwas geringer aus als eine Beschichtung mit Aluminiumoxid, -hydroxid oder -oxidhydroxid. 10

Neben den beschriebenen beschichteten, temperaturbeständigen, hochtransparenten, gelben Eisenoxidpigmenten sind auch Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente Gegenstand dieser Erfindung. Die Herstellung der erfundungsgemäßen Pigmente erfolgt bevorzugt so, daß man von einem hochtransparenten, gelben Eisenoxidpigment der α -FeOOH-Modifikation, bevorzugt in Form einer wässrigen Paste, ausgeht und dieses in Wasser suspendiert. Je nach Herstellverfahren des Ausgangspigmentes kann auch direkt die Herstellsuspension eingesetzt werden. Zu dieser Suspension wird eine lösliche Verbindung des aufzufallenden Elementes gegeben. Bevorzugt handelt es sich dabei um $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung oder $NaAl(OH)_4$ -Lösung. Durch Zufügen von einem Fällungsmittel, z. B. Natronlauge, Soda, Schwefelsäure usw., wird dann auf die gut dispergierten Eisenoxideiteilchen eine farblose, schwerlösliche anorganische Verbindung ausgefällt. Dabei handelt es sich bevorzugt um Hydroxide, Oxide, Oxidhydroxide oder andere basische Salze, besonders um Aluminiumoxid oder -hydroxid oder -oxidhydroxid. Aber auch andere Beschichtungen sind denkbar, z. B. solche mit Ca-, Mg-, Zn-, Ti- oder Zr-haltigen Verbindungen. 15

Die Menge an Beschichtungssubstanz muß an das zu beschichtende Pigment und die gewünschte Hitzebeständigkeit angepaßt werden. Die notwendigen Mengen liegen zwischen 2 und 10% Al bezogen auf das Gesamtpigment. Nach der Auffällung wird das beschichtete Pigment abfiltriert, salzfrei gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen. Die so hergestellten Pigmente zeichnen sich durch eine verbesserte Temperaturbeständigkeit aus. 20

Die erfundungsgemäßen temperaturbeständigen, hochtransparenten, gelben Eisenoxidpigmente lassen sich besonders vorteilhaft in Lacksystemen mit hohen Einbrenn- oder Filmbildungstemperaturen sowie in Kunststoffen mit Verarbeitungstemperaturen von über 170°C einsetzen. Diese Verwendung ist daher ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung. 25

Die Messung der spezifischen Oberfläche nach BET erfolgt gemäß DIN 66131 nach der Stickstoff-1-Punkta-Adsorptionsmethode. 35

Die farbmétrischen Daten werden bestimmt, indem das zu untersuchende Pigment mit einem Gehalt von 5 Gew.-% bezogen auf Lacktrockenrückstand in einem Lack auf Alkydal-F48-Basis (mittelloiges Alkydalharz auf Basis trocknender pflanzlicher Fettsäuren — Handelsprodukt der Bayer AG) vollständig dispergiert wird. Für die Dispergierung ist in der Regel eine vierstündige Mahlung auf einer Planetenmühle ausreichend. Der Lack wird in 100 μm -Küvetten gefüllt. Für die Bestimmung der koloristischen Daten wird der Lack über einem weißen Glasstandard mit einem Farbmeßgerät der Geometrie d/8 gemessen. Nach DIN 6174, Lichtart C, 2° Normalbeobachter wird der CIELAB-Farbabstand ΔE^* ab gegenüber einem Bezug berechnet. Für die Bestimmung der Transparenz wird derselbe Lack über einem schwarzen Glasstandard gemessen. Als Maß für die Transparenz wird der gemessene Farbabstand ΔE^* ab im Vergleich zu einer Messung von unpigmentiertem Klarlack über demselben schwarzen Untergrund verwendet. Im Idealfall ist dieser Farbabstand Null. Als hochtransparent sind Pigmente bis zu einem Farbabstand über Schwarz zwischen unpigmentiertem und pigmentiertem Lack von weniger als ca. 8 CIELAB-Einheiten zu bezeichnen. 40

Die Bestimmung der Hitzebeständigkeit erfolgt in Anlehnung an die DIN 53772 (Bestimmung der Hitzebeständigkeit durch Spritzgießen), indem 5 g des zu untersuchenden Pigmentes auf einer Aluminiumschale 30 min in einem Trockenschrank erhitzt werden. Die Prüftemperatur wird solange in Abständen von 10°C erhöht, bis das Pigment im Vergleich zum nicht getemperten Pigment eine deutliche Farbänderung in Richtung Rot aufweist. Die Pigmente werden farbmétrisch nach der oben beschriebenen Methode charakterisiert. Die Prüf-temperatur, bis zu der der Farbabstand ΔE^* ab zwischen der getemperten und ungetemperten Probe kleiner als 3 CIELAB-Einheiten beträgt, gibt die Grenze der Temperaturbeständigkeit an. 45

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne daß hierin eine Einschränkung zu sehen ist. 50

Beispiele

Beispiel 1

Aus $FeSO_4$ -Lösung wurde durch Fällung mit Natronlauge und anschließende Oxidation mit Luft ein hoch-transparentes, gelbes Eisenoxidpigment der α -FeOOH-Modifikation hergestellt. Das Pigment wurde abfiltriert und sauber gewaschen. Der Feststoffanteil der so hergestellten Pigmentpaste liegt bei 29,7% FeOOH. Ein Teil der Pigmentpaste wurde bei 90°C getrocknet. Die spezifische Oberfläche des getrockneten Pigmentes beträgt 163 m^2/g . 60

168 g Pigmentpaste wurden in 1 882 ml Wasser resuspendiert. Zu dieser Suspension wurden 32,9 g

DE 44 34 972 A1

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung mit einem umgerechneten Al_2O_3 -Gehalt von 7,6 Gew.-% zugefügt und 10 min gerührt. Unter weiterem Rühren wurde solange langsam Natronlauge zudosiert, bis der pH-Wert auf pH 6 angestiegen war. Die Suspension wurde danach weitere 30 min gerührt, dann filtriert, gewaschen und getrocknet. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt $146 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Al-Gehalt des Pigmentes liegt bei 2,2 Gew.-%. Die farbmetrische

5 Charakterisierung des beschichteten Pigmentes über einem schwarzen Untergrund ergibt im Vergleich zu unpigmentiertem Klarlack einen Farbabstand ΔE^*_{ab} von 3,6 CIELAB-Einheiten; das heißt, das Pigment ist hochtransparent.

Jeweils 5 g des Pigmentes wurden 30 min bei 160°C und 180°C in einem Trockenschrank getempert. Anschließend wurden das thermisch unbehandelte und die getemperten Pigmente durch vierstündige Planetenmahlung 10 in einem Alkydallack F48 dispergiert und dann farbmetrisch über weißem Untergrund charakterisiert. Die erhaltenen Farbabstände zwischen den getemperten Proben und dem ungetemperten Bezug sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das Pigment ist danach bis mindestens 180°C hitzebeständig. Zum Vergleich enthält die Tabelle auch die Abtestergebnisse über die thermische Beständigkeit der Handelsprodukte Sicotrans L1915 und L1916 (Produkte der Fa. BASF), Cappoxyt 4214X (Produkt der Fa. Cappelle) und Transoxide yellow 10-30-AC-0553 15 (Produkt der Fa. Hilton Davis).

Beispiel 2

168 g der unter Beispiel 1 beschriebenen Paste eines hochtransparenten Eisenoxidpigmentes der α - FeOOH -Modifikation wurden in 1882 ml Wasser resuspendiert. Zu dieser Suspension wurden 23,4 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ -Lösung mit einem umgerechneten Al_2O_3 -Gehalt von 21,4 Gew.-% zugefügt und 10 min gerührt. Unter weiterem Rühren wurde langsam Schwefelsäure zudosiert, bis der pH-Wert auf pH 6 gefallen war. Die Suspension wurde danach weitere 30 min gerührt, dann filtriert, gewaschen und getrocknet. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt $133 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Al-Gehalt liegt bei 4,0%. Die farbmetrische Charakterisierung des beschichteten Pigmentes über einem schwarzen Untergrund ergibt im Vergleich zu unpigmentiertem Klarlack einen Farbabstand ΔE^*_{ab} von 4,3 CIELAB-Einheiten; das heißt, das Pigment ist hochtransparent.

Jeweils 5 g des Pigmentes wurden 30 min bei 180°C , 190°C und 200°C in einem Trockenschrank getempert. Anschließend wurden das thermisch unbehandelte und die getemperten Pigmente durch vierstündige Planetenmahlung in einem Alkydallack F48 dispergiert und dann farbmetrisch charakterisiert. Die erhaltenen Farbabstände zwischen den getemperten Proben und dem ungetemperten Bezug sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das Al-beschichtete Pigment ist bei 190°C hitzebeständig.

Beispiel 3

168 g der unter Beispiel 1 beschriebenen Paste eines hochtransparenten Eisenoxidpigmentes der α - FeOOH -Modifikation wurden in 1882 ml Wasser resuspendiert. Zu dieser Suspension wurden 46,7 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ -Lösung mit einem umgerechneten Al_2O_3 -Gehalt von 21,4 Gew.-% zugefügt und 10 min gerührt. Unter weiterem Rühren wurde langsam Schwefelsäure zudosiert, bis der pH-Wert auf pH 6 gefallen ist. Die Suspension wurde danach weitere 30 min gerührt, dann filtriert, gewaschen und getrocknet. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt $111 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Al-Gehalt liegt bei 7,4%. Die farbmetrische Charakterisierung des beschichteten Pigmentes über einem schwarzen Untergrund ergibt im Vergleich zu unpigmentiertem Klarlack einen Farbabstand ΔE^*_{ab} von 5,3 CIELAB-Einheiten; das heißt, das Pigment ist hochtransparent.

Jeweils 5 g des Pigmentes wurden 30 min bei 180°C , 200°C und 210°C in einem Trockenschrank getempert. Anschließend wurden das thermisch unbehandelte und die getemperten Pigmente durch vierstündige Planetenmahlung in einem Alkydallack F48 dispergiert und dann farbmetrisch charakterisiert. Die erhaltenen Farbabstände zwischen den getemperten Proben und dem ungetemperten Bezug sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das Al-beschichtete Pigment ist bis 200°C hitzebeständig.

Beispiel 4

Ein hochtransparentes, gelbes Eisenoxidpigment wurde hergestellt, indem Natronlauge im Überschuss vorgelegt, FeSO_4 -Lösung zudosiert und das ausgefällte Eisen(II)-hydroxid mit Luft zu FeOOH oxidiert wird. Das Pigment wurde abfiltriert und gewaschen. Der Feststoffanteil der Paste lag bei 23,6 Gew.-% FeOOH . Ein Teil der Pigmentpaste wurde getrocknet. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt $128 \text{ m}^2/\text{g}$.

211,9 g der gewaschenen Filterpaste wurden in 1838 ml Wasser resuspendiert. Zu der Suspension wurden 35 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ -Lösung mit einem umgerechneten Al_2O_3 -Gehalt von 21,4 Gew.-% zugefügt und 10 min gerührt. Unter weiterem Rühren wurde langsam Schwefelsäure zudosiert, bis der pH-Wert auf pH 5,7 gefallen war. Die Suspension wurde danach weitere 30 min gerührt, dann filtriert, gewaschen und getrocknet. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt $114 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Al-Gehalt liegt bei 6,6%. Die farbmetrische Charakterisierung des beschichteten Pigmentes über einem schwarzen Untergrund ergibt im Vergleich zu unpigmentiertem Klarlack einen Farbabstand ΔE^*_{ab} von 4,4 CIELAB-Einheiten; das heißt, das Pigment ist hochtransparent.

Jeweils 5 g des Pigmentes wurden 30 min bei 200°C und 220°C in einem Trockenschrank getempert. Anschließend wurden die thermisch unbehandelten und die getemperten Pigmente durch vierstündige Planetenmahlung in einem Alkydallack F48 dispergiert und dann farbmetrisch charakterisiert. Die erhaltenen Farbabstände zwischen den getemperten Proben und dem ungetemperten Bezug sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das Al-beschichtete Pigment ist bis mindestens 220°C hitzebeständig.

Tabelle 1: Temperaturbeständigkeit hochtransparenter, gelber Eisenoxidpigmente

Produkt	Al-Gehalt Gew.-%	ΔE^*_{ab} (getempert - ungetempert)						Grenze der T-Beständigkeit
		160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C	210 °C	
Sicotrans L 1915	< 0,5	0,8	2,8	3,1				170 °C
Sicotrans L 1916	< 0,5	3,4	4,3	7,1				< 160 °C
Cappoxyt 4214 X	< 0,5	1,0	3,4	4,0				160 °C
Transoxide yellow	< 0,5		4,6					160 °C
Beispiel 1	2,2	0,5		1,3				160 °C
Beispiel 2	4,0			1,3	1,4	5,3		180 °C
Beispiel 3	7,4			0,9		1,1	4,0	190 °C
Beispiel 4	6,6					0,9		200 °C
							2,2	220 °C

Patentansprüche

1. Hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente der α -FeOOH-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Temperatur von 180°C

DE 44 34 972 A1

gegenüber einer Zersetzung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hitzebeständig sind.
2. Hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Temperatur von 200°C gegenüber einer Zersetzung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hitzebeständig sind.
3. Hochtransparente, gelben Eisenoxidpigmente gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Temperatur von 220°C gegenüber einer Zersetzung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hitzebeständig sind.
4. Hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Beschichtung aufweisen, die aus einer farblosen, anorganischen Aluminiumverbindung besteht.
5. Hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungssubstanz Aluminiumoxid, -hydroxid, -oxidhydroxid und/oder ein basisches Aluminiumsalz ist.
6. Hochtransparente, gelbe Eisenoxidpigmente gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumgehalt des beschichteten Pigmentes zwischen 2,0 Gew.-% und 10 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung hochtransparenter, gelber Eisenoxidpigmente der $\alpha\text{-FeOOH}$ -Modifikation gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in einer wäbrigen Suspension aus hochtransparenten, gelben Eisenoxidpigmenten und einer löslichen Aluminiumverbindung durch Zugabe von Fällungsmitteln eine farblose, schwerlösliche, anorganische Aluminiumverbindung auf die Eisenoxidteilchen aufgefällt wird.
8. Verfahren zur Herstellung hochtransparenter, gelber Eisenoxidpigmente gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als lösliche Aluminiumverbindung Aluminiumsulfat und/oder Natriumaluminat eingesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung hochtransparenter, gelber Eisenoxidpigmente der $\alpha\text{-FeOOH}$ -Modifikation gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällungsmittel Natronlauge, Schwefelsäure, Natriumaluminat und/oder Aluminiumsulfat eingesetzt wird.
10. Verfahren zur Herstellung hochtransparenter, gelber Eisenoxidpigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an aufgefällter Beschichtungssubstanz so gewählt ist, daß sich im Gesamtpigment Aluminiumgehalte zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-% ergeben.
11. Verwendung der hochtransparenten, gelben Eisenoxidpigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Einfärbung von Lacken und Kunststoffen mit hohen Verarbeitungstemperaturen.

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY